



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 898 958 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
03.03.1999 Bulletin 1999/09

(51) Int Cl. 6: A61K 7/48

(21) Numéro de dépôt: 98401642.8

(22) Date de dépôt: 01.07.1998

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 28.08.1997 FR 9710759

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)(72) Inventeur: Ramin, Roland  
75014 Paris (FR)(74) Mandataire: Lhoste, Catherine  
L'OREAL,  
D.P.I.,  
90 rue du Général Roguet  
92583 Clichy Cedex (FR)

## (54) Composition filmogène épaissie

(57) L'invention se rapporte à une composition filmogène épaissie comprenant un polymère filmogène et comme épaississant un alkyléther de polysaccharide formé de motifs comportant au moins deux cycles osidiques différents, chaque motif comportant au moins un groupe hydroxyle substitué par une chaîne alkyle hydrocarbonée saturée.

L'alkyléther de polysaccharide a de préférence un poids moléculaire supérieur à 200 000 et est notamment un alkyléther de gomme de guar ayant un degré de substitution d'environ 2 à 3, en particulier 2,5.

La composition obtenue peut être notamment utilisée dans les domaines cosmétique des matières céramiques et est destinée plus spécialement au traitement et au soin des ongles.

EP 0 898 958 A1

**Description**

[0001] L'invention a pour objet une composition filmogène comprenant un polymère filmogène et un nouvel épaisissant utilisable dans le domaine cosmétique. L'invention se rapporte aussi à une utilisation de cette composition pour le traitement et le soin des matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cils, les sourcils, les cheveux ou des muqueuses telles que les lèvres et l'intérieur des paupières. Elle est destinée plus spécialement au traitement et au soin des ongles.

[0002] De façon plus précise, l'invention se rapporte à une composition contenant des polymères filmogènes, capable de former sur un support (ongle, cil, cheveu) un film homogène et continu.

[0003] Dans les compositions filmogènes comme les vernis à ongles, il est courant d'épaissir la phase organique par des agents épaisseurs. Les compositions épaissees permettent de faciliter la prise du produit hors de son conditionnement sans perte significative, de répartir le produit de façon régulière sur la zone à traiter ou bien encore de pouvoir utiliser le produit dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique recherché. De plus, pour des compositions comprenant une quantité de pigments comme les vernis à ongles, l'agent épaisseur permet d'empêcher la sédimentation des pigments lors du stockage.

[0004] Pour épaisser les compositions, il est connu d'utiliser des argiles telles que les montmorillonites organomodifiées comme décrit dans la demande GB-A-2021411. Mais la préparation de telles compositions nécessite de bien disperser l'argile dans la composition. Ainsi, la dispersion doit nécessairement s'effectuer à l'aide d'un homogénéisateur haute pression Gaulin ce qui conduit à une étape contraignante, longue et coûteuse dans la fabrication des compositions. Il est donc souhaitable de disposer d'un épaisseur qui soit facile à mettre en œuvre. En outre, les argiles comme les montmorillonites organomodifiées modifient les propriétés du film obtenu après l'application de la composition. En effet, on constate que le film est moins résistant aux chocs et s'éaille plus facilement.

[0005] Les silices hydrophiles et hydrophobes sont également connues comme agents épaisseurs dans les vernis à ongles, notamment dans la demande FR-A-1453089. Si les silices ne nuisent pas aux propriétés du film obtenu après application de la composition, elles sont toutefois difficiles à mettre en œuvre, nécessitant aussi une étape de mise en dispersion. De plus, les silices ont tendance à matifier la composition filmogène et le film obtenu, conduisant à la formation de films mats ou satinés. Leur emploi n'est donc pas recommandé pour la préparation de compositions filmogènes transparentes et pour l'obtention de film brillant.

[0006] Le but de la présente invention est de proposer une composition filmogène transparente épaisse, bien adaptée au soin des ongles, présentant de bonnes propriétés cosmétique et ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-dessus.

[0007] La Demandante a découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant un épaisseur particulier.

[0008] La présente invention a donc pour objet une composition comprenant un polymère filmogène et une phase organique, caractérisée par le fait qu'elle comprend un alkyléther de polysaccharide formé de motifs comportant au moins deux cycles osidiques différents, chaque motif comportant au moins un groupe hydroxyle substitué par une chaîne alkyle hydrocarbonée saturée, la phase organique comprenant au moins un milieu solvant de l'alkyléther de polysaccharide.

[0009] Grâce à l'alkyléther de polysaccharide, la composition selon l'invention est transparente et présente une viscosité satisfaisante permettant un bon étalement de la composition. Cet épaisseur convient parfaitement à la préparation de compositions pigmentées stables dans le temps, comme les vernis à ongles.

[0010] Dans l'épaisseur de l'invention, on entend par « chaîne alkyle hydrocarbonée » une chaîne linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 24, de préférence de 1 à 10, mieux de 1 à 6 et plus spécialement de 1 à 3 atomes de carbone. En particulier, la chaîne alkyle est choisie parmi les chaînes saturées et notamment méthyle, éthyle, éthényle, n-propyle, propényle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle, n-pentyle. Ces alkyléthers peuvent être fabriqués comme décrits dans les documents EP-A-281 360, EP-A-708 114, EP-A-281360.

[0011] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'alkyléther de polysaccharide a un poids moléculaire moyen en poids supérieur à 100 000, et de préférence supérieur à 200 000. Ce poids moléculaire peut aller jusqu'à 1 million. Cet alkyléther peut comporter de un à six et mieux de deux à quatre groupes hydroxyle par motif, substitués par une chaîne alkyle hydrocarbonée saturée ou non.

[0012] Les cycles osidiques sont notamment choisis parmi le mannose, le galactose, le glucose, le furanose, le rhamnose, l'arabinose.

[0013] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'alkyléther de polysaccharide est un alkyléther d'une gomme et plus particulièrement d'une gomme globalement non ionique, c'est-à-dire comportant peu ou pas de groupe ionique. Comme gommes appropriées, on peut citer par exemple la gomme de guar dont le motif comprend un galactose et un mannose, la gomme de caroube dont le motif comprend un galactose et un mannose, la gomme de karaya qui est un mélange complexe de rhamnose, galactose et acide galacturonique, la gomme adragante qui est un mélange complexe d'arabinose, galactose et acide galacturonique.

[0014] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'alkyléther de polysaccharide est un dérivé de gomme de guar. Ainsi, avantageusement l'alkyléther est un galactomannane alkylé de chaîne alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et mieux en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et plus particulièrement le guar éthylé ayant un degré de substitution de 2 à 3 et notamment d'environ 2,5 à 2,8, tel que décrit dans les documents RD 95378007 (octobre 1995) et EP-A-708114. Cette gomme est en particulier celle vendue par la société Aqualon sous les noms N-HANCE-AG 200® et N-HANCE AG 50®.

[0015] La concentration en alkyléther dépend de la forme galénique, de la consistance recherchées pour la composition ainsi que de la quantité de phase organique à épaisser. En particulier le rapport en poids de la quantité de phase grasse liquide sur la quantité d'épaississant est choisi par exemple dans la gamme allant de 5 à 500. La composition selon l'invention peut contenir par exemple une quantité d'alkyléther de polysaccharide allant de 0,2 à 20 % du poids total de la composition, et de préférence de 1,5 à 8 %.

[0016] Selon l'invention, le milieu solvant de l'alkyléther de polysaccharide présent dans la composition peut être un solvant organique ou une huile. En d'autres termes, l'alkyléther de polysaccharide est un épaississant des solvants organiques et des huiles. Par huiles, on entend toute matière grasse liquide à température ambiante.

[0017] Le solvant organique peut être, par exemple, choisi parmi :

- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
- les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
- les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol ;
- les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
- les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ;
- les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
- les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, le cyclohexane
- les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ;
- les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde ;

[0018] Ces solvants conviennent plus particulièrement pour le maquillage et le soin des ongles : la composition constitue alors un vernis à ongles ou un produit de soin des ongles.

[0019] Parmi les huiles utilisables comme milieu solvant de l'alkyléther de polysaccharide selon l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles d'origine végétale comme les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société STEARINERIES DUBOIS ou ceux vendus sous les dénominations MIGLYOL 810, 812 et 818 par la société DYNAMIT NOBEL.
- les huiles d'origine animale telle que la lanoline,
- les huiles d'origine minérale,
- les huiles de synthèse comme les alcools gras tels que octyl-2-dodécanol; les esters et en particulier les esters d'acides gras, et notamment les esters ayant un nombre total d'atomes de carbone choisi entre 12 et 80 et mieux entre 16 et 50; les silicones phénylées, et notamment les phényl triméthicones, les diphenyl diméthicones, les polyméthylphényle siloxanes.

[0020] L'homme du métier sait, par ses connaissances, déterminer par de simples essais de routine les huiles solubilisant l'alkyléther de polysaccharide.

[0021] Ces huiles solvant de l'alkyléther de polysaccharide conviennent plus particulièrement pour la préparation de produit de soin des ongles.

[0022] Des huiles complémentaires, non solvant de l'alkylléther de polysaccharide, peuvent en outre être ajoutées dans la composition. Comme huile complémentaire, on peut notamment citer les résines et les gommes liquides à température ambiante de silicone, les huiles hydrocarbonées partiellement fluorées, les huiles perfluorées, les huiles siliconées exemptes de groupements aromatiques telles que les polysiloxanes linéaires ou ramifiés comme les polydiméthylpolysiloxanes, les polyéthylméthylpolysiloxanes, polyalkylméthylsiloxanes et les polysiloxanes cycliques tels que octaméthylcyclotérasiloxane, décaméthylcyclopentasiloxane ou leurs mélanges ; les huiles de silicones fluorées ; les polysiloxanes fonctionnalisés par une ou plusieurs fonctions hydroxyles et/ou un ou plusieurs groupements polyéthers tels que les diméthicones copolyols ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, comme l'huile de vaseline, l'isohexadécane, l'isododécane.

[0023] Les solvants de l'alkyléther de polysaccharide (solvant organique ou huile) peuvent être présents à raison de 40 à 99,3 % en poids, par rapport au poids total de la phase organique de la composition, et mieux de 72 % à 98,5 %. Les huiles complémentaires peuvent être ajoutées dans la composition en une quantité pouvant aller de 0 % à 75 % en poids, par rapport au poids total de la phase organique, et mieux de 0 % à 50 % en poids.

5 [0024] Le polymère filmogène présent dans la composition selon l'invention peut être tout polymère couramment utilisé dans les vernis à ongles en milieu solvant, bien connu de l'homme du métier. A titre d'exemple, le polymère peut être choisi parmi la nitrocellulose, l'acétobutyrate de cellulose, les butyralpolyvinylques, les résines alkydes, les résines résultant de la condensation de formaldéhyde avec une arylsulfonamide, les polyesters, les polyuréthanes, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polymères radicalaires, notamment de type acrylique, acrylique styrene et/ou vinylique et leurs mélanges.

10 [0025] Les polymères peuvent être dissous ou dispersés dans la composition. Ils peuvent être généralement présents à une teneur allant de 0,5 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux allant de 10 % à 20 % en poids.

15 [0026] Grâce à la présence de l'alkyléther de polysaccharide, il est possible d'utiliser, en association, de la silice pyrogénée, notamment pour ajuster la viscosité de la composition, sans nuire à la brillance du film.

[0027] La silice pyrogénée peut se présenter sous forme de silice pyrogénée hydrophile ou de silice pyrogénée hydrophobe.

20 [0028] Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leurs surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AERO-SIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" par la société Cabot.

25 [0029] Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

[0030] Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxy, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthyldisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.
- des groupements diméthylsiloxy ou polydiméthylsioxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsioxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot.

40 [0031] La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

[0032] La silice pyrogénée peut être présente dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la phase organique de la composition, de préférence de 0,5 % à 1 % en poids.

45 [0033] Il est également possible d'introduire dans la composition une argile comme les bentonites organomodifiées, sans nuire à la propriété du film, grâce à la présence de l'alkyléther de polysaccharide. Cette argile peut être présente en une quantité allant de 0,1 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,5 % à 1,5 % en poids. Comme bentonites, on peut utiliser celles vendues sous les dénominations "Benton 27®", "Benton 34®", "Benton 38®" par la société Rheox, ou encore sous la dénomination "Tixogel LG®" par la société Sud Chemie.

50 [0034] La composition selon l'invention peut également comprendre, en plus du polymère filmogène, des agents plastifiants qui permettent de régler la flexibilité du film sans affaiblir sa résistance physique.

[0035] Les agents plastifiants utilisables sont ceux couramment employés dans les compositions de vernis à ongles. Comme plastifiants, on peut citer les phtalates de dibutyle, de diocyle, de di-isobutyle, de diméthoxyéthyl, les benzoates de benzyle, de glycéryle; les citrates de triéthyle, de tributyle, l'acétyl-citrate de tributyle; les phosphates de tributyle, de triphényle; les glycols; le camphre ainsi que leurs dérivés et leurs mélanges. Les plastifiants peuvent être généralement présents à une teneur allant de 1 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 10 % en poids.

55 [0036] Par ailleurs, la composition selon l'invention peut contenir des adjuvants couramment utilisés dans les compositions cosmétiques. On peut citer à titre d'exemple d'adjuvants les colorants, les pigments, les nacres, les laques,

**EP 0 898 958 A1**

les agents anti-UV, les agents épaississants, les tensioactifs, les cires, les parfums, et des actifs de tels que le D-panthérol, le phytantriol, les vitamines et leurs dérivés, la kératine et ses dérivés, la mélanine, le collagène, la cystine, le chitosane et ses dérivés, la biotine, les oligo-éléments, la glycérine, les hydrolysats de protéines, les phospholipides, les agents hydratants. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants, et/ou leur quantité, de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

**[0037]** La composition selon l'invention peut être avantageusement utilisée pour le traitement, le maquillage, ou le soin des matières kératiniques et/ou des muqueuses selon la nature des actifs utilisés. La composition de maquillage peut être un vernis à ongles, un eye-liner, un mascara, un fond de teint, un anti-cernes, un fard à paupières ou à joues, ou bien encore un rouge à lèvres.

**[0038]** La composition selon l'invention peut avantageusement se présenter sous forme d'un vernis à ongles ou d'une composition de soin des ongles. Aussi, l'invention a encore pour objet un composition de soin ou de vernis à ongles comprenant un polymère filmogène, une phase organique et un alkyléther de polysaccharide tels que définis précédemment.

**[0039]** L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un alkyléther de polysaccharide tels que défini précédemment comme agent épaississant d'une composition contenant un polymère filmogène et une phase organique comprenant au moins un milieu solvant dudit alkyléther.

**[0040]** L'invention se rapporte aussi à un procédé de traitement cosmétique ou de maquillage des matières kératiniques, et notamment des ongles, et/ou des muqueuses, consistant à appliquer sur les matières kératiniques et/ou les muqueuses une composition telle que décrite précédemment.

**[0041]** On va maintenant donner des exemples illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

**Exemple 1:**

**25 [0042]** On a préparé une composition de vernis à ongles ayant la composition suivante :

- polymères filmogènes (nitrocellulose, résine)	28 g
- plastifiant	7 g
- alcool isopropylique	5 g
- guar éthylé de degré de substitution d'environ 2,5 (1)	3 g
- pigments	1 g
- acétate de éthyle/acétate de butyle qsp	100 g

(1) vendu sous la dénomination N-HANCE AG 200® par Aqualon

**35 [0043]** Après application de la composition sur l'ongle et après séchage, on obtient un film lisse, homogène et brillant.

**Exemple 2:**

**40 [0044]** On a préparé un produit de soin des ongles ayant la composition suivante :

- polymères filmogènes (nitrocellulose, résine)	14 g
- plastifiant	3 g
- filtre UV	0,5 g
- colorants	0,1 g
- silice pyrogénée (Degussa 200)	0,5 g
- isopropanol	5 g
- guar éthylé de degré de substitution d'environ 2,5(1)	0,5 g
- D-Panthérol	0,5 g
- phytantriol	0,1 g
- acétate de butyle/acétate d'éthyle qsp	100 g

(1) vendu sous la dénomination N-HANCE AG 200® par Aqualon

**55 [0045]** La composition s'applique facilement sur l'ongle et laisse après séchage un film homogène et brillant qui embellit l'état des ongles.

Exemple 3:

[0046] On a préparé une huile de soin pour ongles ayant la composition suivante :

5	- acétobutyrate de cellulose - huile minérale - silice pyrogénée (Degussa 200) - guar éthylé de degré de substitution d'environ 2,5(1) - additifs (actifs et colorants) - alcool isopropylique - monométhyl éther de propylène glycol - huile de silicone volatile - huile végétale qsp	0,5 g 5 g 0,5 g 0,5 g 1 g 5 g 3 g 20 g 100 g
10		
15		

(1) vendu sous la dénomination N-HANCE AG 200Ø par Aqualon

[0047] Cette huile de soin s'applique facilement sur l'ongle et les cuticules ; elle pénètre par massage dans la matrice de l'ongle et dans la tablette unguéale.

20

**Revendications**

1. Composition comprenant un polymère filmogène et une phase organique, caractérisé par le fait qu'elle comprend un alkyléther de polysaccharide formé de motifs comportant au moins deux cycles osidiques différents, chaque motif comportant au moins un groupe hydroxyle substitué par une chaîne alkyle hydrocarbonée saturée, la phase organique comprenant au moins un milieu solvant de l'alkyléther de polysaccharide.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que deux à quatre groupes hydroxyle par motif sont substitués par une chaîne alkyle hydrocarbonée saturée.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la chaîne alkyle hydrocarbonée saturée comporte de 1 à 24 atomes de carbone.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la chaîne alkyle hydrocarbonée saturée comporte de 2 à 10 atomes de carbone.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la chaîne alkyle est choisie dans le groupe formé par les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-biotubyle.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les cycles osidiques sont choisis dans le groupe formé par le mannose, le galactose, le glucose, le furanose, le rhamnose, l'arabinose.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyléther de polysaccharide est un alkyléther d'une gomme choisie parmi la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme de karaya, la gomme adragante et leurs mélanges.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyléther est un galactomannane alkylé de chaîne alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et mieux en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyléther de polysaccharide est de la gomme de guar à chaîne éthyle avec un degré de substitution de 2 à 3.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyléther de polysaccharide a un poids moléculaire moyen en poids supérieur à 200 000.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyléther de polysaccharide est présent en une quantité telle que le rapport (en poids) de la quantité de phase grasse liquide sur la quantité dudit alkyléther est choisi dans la gamme allant de 5 à 500.
- 5 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alkyléther de polysaccharide est présent en une quantité allant de 0,2 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 1,5 à 8 % du poids total de la composition.
- 10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par la nitrocellulose, l'acétobutyrate de cellulose, les butyralpolypolyvinyles, les résines résultant de la condensation de formaldéhyde avec une arylsulfonamide, les résines alkydes, les polyesters, les acryliques, les polyuréthannes.
- 15 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est présent en une concentration allant de 0,5 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 20 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant dudit alkyléther est un solvant organique
- 25 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le solvant dudit alkyléther est une huile.
17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une huile complémentaire non solvante de l'alkyléther de polysaccharide.
- 30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications, caractérisée par le fait qu'elle comprend un agent plastifiant du polymère filmogène.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une silice pyrogénée.
- 35 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la silice pyrogénée est présente en une quantité allant de 0,1 % à 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une argile.
- 40 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que l'argile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,5 % à 1,5 % en poids.
23. Composition de soin des ongles ou de vernis à ongles comprenant un polymère filmogène et une phase organique, caractérisé par le fait qu'elle comprend un alkyléther de polysaccharide tel que défini selon les revendications 1 à 10 et en ce que la phase organique comprend au moins un milieu solvant dudit alkyléther.
- 45 24. Utilisation d'un alkyléther de polysaccharide formé de motifs comportant au moins deux cycles osidiques différents, chaque motif comportant au moins un groupe hydroxyle substitué par une chaîne alkyle hydrocarbonée saturée comme agent épaisseur d'une composition comprenant un polymère filmogène et une phase organique comprenant au moins un milieu solvant dudit alkyléther.
25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée par le fait que l'alkyléther de polysaccharide est un alkyléther d'une gomme choisie parmi la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme de karaya, la gomme adragante et leurs mélanges.
- 50 26. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques et/ou des muqueuses caractérisé par le fait que l'on applique sur les matières kératiniques et/ou sur les muqueuses une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

**EP 0 898 958 A1**

27. Procédé de maquillage des matières kératiniques et/ou des muqueuses caractérisé par le fait que l'on applique sur les matières kératiniques et/ou sur les muqueuse une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 1642

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X	DE 195 22 750 A (HENKEL KGAA) 2 janvier 1997 * revendication 1; exemple 1 * ----	1-26	A61K7/48
X	WO 94 18935 A (L'OREAL) 1 septembre 1994 * revendication 1; exemple 3 * ----	1	
A	EP 0 455 073 A (AQUALON CO.) 6 novembre 1991 * revendication 1; exemple 4 * ----	1,21	
A	WO 96 02225 A (UNILEVER PLC, UNILEVER N.V.) 1 février 1996 ----		
X	WO 96 23482 A (L'OREAL) 8 août 1996 * revendication 1; exemples 3,5 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	3 décembre 1998	Glikman, J-F	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			

Print Job For:

Scanned By: DFarris

Job Number: 303

Date Printed: 13/18/2003

Time Printed: 7:53:38 AM

**Thickened composition containing a film-forming polymer-EP 0898958A1**  
(Translation)

This invention referred to a thickened composition containing a film-forming polymer and an alkyl-ether polysaccharide formed from units comprising at least two different osidic rings, each unit having at least one hydroxyl group substituted by a saturated alkyl hydrocarbon chain, as a thickener.

Preferably, the alkyl-ether polysaccharide has a  $M_w$  greater than 200,000, and it is quoted alkyl-ether guar gum having a degree of substitution of 2 to 3, particularly 2.5.

This composition can be further processed in a cosmetic end-product that can apply to a keratin based substrate, and it targets particularly a nail care treatment.

**Description**

[0001] This invention has as objective obtaining of a film-forming compound, composed of film-forming polymer and a new cosmetic thickener. The invention also includes utilization of the above mentioned composition to formulate cosmetic products that can apply to keratin based substrates like: skin, nails, eye lash, eye brown, hair or mucous membrane such as lip or inside the eye lid. It is particularly dedicated to a nail care product.

[0002] More precise, the invention refers to a composition containing film-forming polymers that can form a homogeneous and continuos film on a substrate such as nail, eye brown, hair.

[0003] In this film-forming composition such as nail polish, the organic phase has been thickened by a thickening agent.

[0004] Clays are well known as thickeners, example organomodified gypsum that is described in GB-A-2021411. Preparation of such a composition needs a good dispersion of the clay in the mixture. To prepare a suspension like the one mentioned, it is necessary to use a Gaulin high pressure homogenizer, in a separate stage during the manufacturing process. This long and complicate stage can be avoided if a thickening agent is used. In addition, by adding clays (like organomodified gypsum) can modify the properties of the obtained film. As a result this film is less resistant to mechanic shocks and it dries easier.

[0005] Hydrophilic and hydrophobic silica is well known as thickener, and this was mentioned in FR-A-1453089. Sometimes, silica needs to be predispersed in base in a separate stage, during the process. In addition, silica has the tendency to create opaque products. This should be avoided when preparing a transparent film-forming composition that can lead to a shining film it is in place.

[0006] At the beginning of the present invention it is proposed a transparent thickened film-forming composition, that can apply to nail care products, and it presents good cosmetic properties without having the above mentioned disadvantages.

[0007] This discovered composition can be obtained using a particular thickener.

[0008] The objective of the present invention is to prepare a composition comprising a film-forming polymer and an organic phase, and which also contains an alkyl-ether polysaccharide formed from units comprising at least two different osidic rings, each unit having at least one hydroxyl group substituted by a saturated alkyl hydrocarbon chain, provided that the organic phase contains at least one solvent for the alkyl-ether polysaccharide.

[0009] Due to presence of the alkyl-ether polysaccharide the above mentioned composition has a transparent appearance and the desired viscosity. This thickener applies perfectly to a stable pigmented composition such as nail polish.

[0010] By "alkyl hydrocarbon chain" it is understood a linear or branched hydrocarbon chain composed of 1 to 24 carbon atoms, preferred 1 to 10, better 1 to 6, but the most preferred 1 to 3 carbon atoms. Particularly, this alkyl chain is a saturated alkyl chain and it is especially selected from Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, t-Bu. Manufacture of the alkyl-ether polysaccharide has been described in EP-A-281360, EP-A-708114, EP-A-281360.

[0011] Preferably,  $M_w$  of the alkyl-ether polysaccharide needs to be greater than 100,000 but especially greater than 200,000, and it can go up to 1million. This alkyl-ether polysaccharide can have 1 to 6 hydroxyl groups, preferred 2 to 4 hydroxyl groups that are substituted by a saturated or nonsaturated alkyl hydrocarbon chain.

[0012] Osidic groups are preferably selected from mannose, galactose, furanose, rhamnose and arabinose.

[0013] As a preferred method to achieve the composition, this alkyl-ether polysaccharide is a alkyl-ether of a gum, particularly a overall nonionic gum, on other words behaving less or non ionic. As an appropriate gum it can be named guar gum due to the fact that contains galactose and mannose, karaya gum that is a mixture of rhamnose, galactose and acid galactiuric, tracangath gum that is a mixture of arabinose, galactose and acid galactouric.

[0014] As a preferred method, alkyl-ether polysaccharide is a derivative of guar gum. Also, the more advantageous alkyl-ether polysaccharide is a alkyl galactomannan, with alkyl chain of C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>, preferably, C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub>, and especially ethyl guar with a degree of substitution of 2 to 3, preferably about 2.5 to 2.8, such as the one described by documents RD 95378007 (October 1995) and EP-A-708114. This particular gum is commercialized by Aqualon under the name of N-HANCE AG 200®, and N-Hance AG50®.

[0015] Concentration of alkyl-ether polysaccharide depends upon galenic form of the end-product, and upon quantity of organic phase to be thickened. Particularly, the weight ratio of the amount of liquid oil phase to thickener is 5 to 500. For example, alkyl-ether polysaccharide concentration (by weight) can go from 0.2 to 20%, preferred from 1.5 to 8%.

[0016] According to the invention, the solvent for the alkyl-ether polysaccharide can be an organic solvent or an oil. In other words alkyl-ether polysaccharide is a thickener for the organic solvent and the oil. By oil it is understood all fatty materials that are liquids at room temperature.

[0017] For example, an organic solvent can be one of the following:

- Liquid ketones (at room temperature) such as methyl ethyl ketone, diisobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone, acetone.
- Liquid alcohols (at room temperature) such as ethanol, isopropanol, diacetone alcohol, 2-butoxyethanol, cyclohexanol.
- Liquid glycols (at room temperature) such as ethylene glycol, mono n-butyl ether or propylene glycol.
- Esters with a short chain (going from 3 to 8 carbon atoms) such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, n-butyl acetate, isopentyl acetate.
- Liquid esters (at room temperature) such as diethyl ether, dimethyl ether, or dichlorodiethyl ether.
- Liquid alkans (at room temperature), such as decane, heptane, dodecane, cyclohexane.
- Liquid aromatic compounds (at room temperature), such as toluene and xylene.
- Liquid aldehydes (at room temperature) such as benzaldehyde, acetaldehyde.

[0018] These solvents are the most convenient particularly for make-up products or nail care products: the composition includes nail polish as well as nail care products.

[0019] Oils that can be used as solvents for the alkyl-ether polysaccharide are listed below:

- Vegetable oils as liquid triglycerides such as corn oil, soybean oil, jojoba oil, pumpkin oil, raisin seed oil, sesame oil, hazelnut oil, apricot oil, macadamia oil, castor oil, triglyceride derived from acid caprylic/capric, such those manufactured by STEARINES DUBOIS, or DYNAMIT NOBEL under the name of MIGLYOL 810, 812 and 818.
- Animal oils such as lanolin.
- Mineral oils.
- Synthetic oils like fatty alcohols, such as ester of octyl-2-dodecanol, and particularly, fatty acids esters, especially with a total number of carbon atoms of 12 to 80, preferably between 16 to 50; silicone phenylate, preferably phenyl trimethicone, diphenyl dimethicone, polymethyl phenyl siloxane.

[0020] Any other product that art people can prove as being a solvent for a alkyl-ether polysaccharide, using a simple method.

[0021] These oils are convenient solvents for the alkyl-ether polysaccharide particularly for preparing of a nail care product.

[0022] Complementary oils nonsolvents for alkyl ether polysaccharide can also help the composition. As complementary oils can be mentioned: resins, silicone liquid (at room temperature) gums, partially fluoride hydrocarbon oils, perfluoride oils, silicone oils exempt those containing aromatic groups, example linear or branched polysiloxane, such as polydimethyl polysiloxane, polyethylmethyl polysiloxane, polyalkylmethylsiloxane; and cyclic polysiloxane such as octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, or a mixture thereof; fluoride hydrocarbon oils polysiloxane functionalized by one or more hydroxyl groups and/or by many polyether groups such as dimethicone copolyols; linear or branched hydrocarbons such as petrolatum, i-hexadecane, i-dodecane .

[0023] Concentration of the alkyl-ether polysaccharide's solvent (organic solvent or oil) can go from 40 to 99.3% from total organic phase composition, preferred 72 to 98.5%. Complementary oils can be added to the composition. Their concentration is 0 to 75%, from the total organic phase composition, preferred 0 to 50%.

[0024] The film-former polymer introduced by this invention can be a polymer commonly used in nail polish products, and an appropriate solvent well known by art people. Example of the polymers: nitrocellulose, cellulose acetobutyrate, alkyde resin, resins resulting from condensation of formaldehyde and arylsulfonamide, polyesters, polyuretanes, polyesters-polyuretanes, polyether-polyuretanes, polymers radicals particularly acrylic, styrene-acrylic and/or vinyl and a mixture thereof.

[0025] These polymers can be dissolved or dispersed in the composition. Generally, concentration of the polymer is 0.5 to 40% from the total composition, preferred 10 to 20%.

[0026] Due to the presence of alkyl-ether polysaccharide, it is possible to use pyrogenic silica which can help considerable the viscosity of the composition, without compromising the brilliance of the film.

[0027] Pyrogenic silica can be a hydrophobic or a hydrophilic pyrogenic silica.

[0028] These pyrogenic silica can be obtained by hydrolysis of a volatile compound at elevated temperature, in a oxyhyric flame, resulting a fine powder of silica. This procedure allowed especially to obtain hydrophilic silicas with many silanol groups on the surface. Examples of these hydrophilic silicas: AEROSIL 130®, AEROSIL 200®, AEROSIL 255®, AEROSIL 300®, AEROSIL 380®, by DEGUSSA, or CAB-O-SIL HS5®, CAB-O-SIL EH-5®, CAB-O-SIL LM-130®, CAB-O-SIL MS-55®, CAB-O-SIL M-5®, by CABOT.

[0029] It is possible to chemically modify the surface of the above mentioned silica, by a chemical reaction that can generate a lower number of silanol groups. A notable number of silanol groups can be substituted by hydrophobic groups, resulting a hydrophobic silica.

[0030] Hydrophobic groups can be as follows:

- Trimethylsiloxy groups, particularly obtained by treatment of pyrogenic silica in the presence of hexamethyldisilazane. These silicas are named "silica silylate" by CTFA (6<sup>th</sup> edition 1995). They are commercialized under the name of AEROSIL R812® by DEGUSSA, or CAB-O-SIL TS-530®, by CABOT.
- Dimethylsiloxy or polydimethylsiloxy groups, particularly obtained by treatment of pyrogenic silica in the presence of polydimethylsiloxane, or dimethyldichlorosilane. These silicas are named "silica dimethylsilylate" by CTFA (6<sup>th</sup> edition 1995). They are commercialized under the name of AEROSIL R972®, AEROSIL R974® by DEGUSSA, or CAB-O-SIL TS-610®, CAB-O-SIL TS-720® by CABOT.

[0031] Preferred size of the pyrogenic silica can go from nanometer to micrometer, average about 5 to 200 nm.

[0032] Concentration of the pyrogenic silica described in this composition can go from 0.1 to 5% from the total organic phase composition, preferably 0.1 to 1%.

[0033] Due to the presence of alkyl-ether polysaccharide, it is also possible to add a clay to the composition, such as organomodified bentonite, without interfere with the properties of the film. Concentration of the clay is between 0.1 to 3%, from the total composition, preferably 0.5 to 1.5%. They are commercialized under the name of BENTONE 27®, BENTONE 34®, BENTONE 38®, by RHEOX, or TIXOGEL LG®, by SUD CHEMIE.

[0034] Beside the film-forming polymer, the composition can also include a plasticizer, which helps the flexibility of the film without weaken its physical resistance.

[0035] These plasticizers are those already confirmed to be used in nail polish products. As plasticizers can be named the following: dibutyl phthalate, diisobutyl dioctyle phtalate, dimethoxyethyl phtalate, benzyl benzoate, glyceryle phtalate, triethyl citrate, tributyl phtalate, acetyl citrate, phosphate, triphenyl, glycol, camphre, along with their derivative or a mixture thereof. Concentration of plasticizers can go between 1 to 30% from the total composition, preferred 5 to 10%.

[0036] In this document were included adjuvants commonly used in cosmetic. It can be listed: colorants, pigments, lacks, anti-UV agents, thickening agents, surface active agents, waxes, perfumes, or active ingredients such as: D-panthenol, phyntantriol, vitamins and their derivatives, keratin and its derivatives, melanin, collagen, cystine, chitosan and its derivatives, biotin, trace elements, glycerin, phospholipids, moisturizing agents. Of course, art people will want to choose any particular adjuvant and/or its concentration, as long as it does not alter the above-described composition.

[0037] This composition can be used in: make-up products, cosmetic treatment products, or care of the keratin based substrate and/or mucous membrane products, depend upon the active ingredients being use. As make-up products can be listed: nail polish, eye-liner, mascara, concealer, foundation.

[0038] However, this composition is used especially for nail polish and nail care products. As an objective this inventions refers to a nail polish or nail care product, comprising a film-forming polymer, an organic phase, and an alkyl-ether polysaccharide that was previously described.

[0039] The invention equally refers to a cosmetic treatment or make-up applied to keratin based substrate and/or mucous membrane as those previously described.

[0040] The invention equally refers to a cosmetic treatment or make-up applied to keratin based substrate, especially nail and/or mucous membrane, consisting in applying of the above mention composition to the tissues.

[0041] The following examples are given to illustrate embodiments of the invention, and there are not intended to limit the scope of the invention otherwise described herein.

**Example1:**

A nail polish was prepared having the following composition:

- Film-forming polymer (nitrocellulose, resin) 28g
  - Plasticizer 7g
  - IPA 5g
  - Ethyl guar with a degree of substitution about 2.5 (1) 3g
  - Pigment 1g
  - Ethyl acetate/butyl acetate qsp
- (1) commercialized under the name of N-HANCE AG 200® by AQUALON

[0043] Apply this product on nails. After drying it is obtained a smooth, homogeneous and shining film.

**Example 2:**

[0044] A nail care product was prepared having the following composition:

- film-forming polymer (nitrocellulose, resin) 14g
- plasticizer 3g
- UV filter 0.5g
- Pigments 0.1g
- Pyrogenic silica (Degussa 200) 0.5g
- IPA 5g
- Ethyl guar with a degree of substitution about 2.5 (1) 0.5g
- D-panthenol 0.5g
- Phytantriol 0.1g
- Butyl acetate/ethyl acetate qsp

(1) commercialized under the name of N-HANCE AG 200® by AQUALON

[0045] Apply this product on nails. After drying it is obtained a homogeneous and shining film that improve the appearance of the nail.

**Example 3:**

[0046] An oil nail care product was prepared having the following composition:

- acetobutyrate cellulose 0.5g
- mineral oil 5g
- pyrogenic silica (degussa 200) 0.5g
- Ethyl guar with a degree of substitution about 2.5 (1) 0.5g
- Additives (actives and pigments) 1g
- IPA 5g
- Propylene glycol monomethyl ether 3g
- Volatile silicon oil 20g
- Vegetable oil qsp

(1) commercialized under the name of N-HANCE AG 200® by AQUALON

[0047] This product can be easily applied to the nails and massaged in the matrix of the nail.

## Claims

1. Composition comprising a film-forming polymer and an organic phase, and which also contains an alkyl-ether polysaccharide formed from units comprising at least two different osidic rings, each unit having at least one hydroxyl group substituted by a saturated alkyl hydrocarbon chain, provided that the organic phase contains at least one solvent for the alkyl-ether polysaccharide.
2. Claim 1 wherein the polysaccharide has 2 to 4 hydroxyl groups substituted by saturated alkyl hydrocarbon chain.
3. Composition of any of the previous claims, wherein the saturated alkyl hydrocarbon chain contains 1 to 24 carbon atoms.
4. Composition of any of the previous claims, wherein the saturated alkyl hydrocarbon chain contains 2 to 10 carbon atoms.
5. Composition of any of the previous claims, wherein the saturated alkyl hydrocarbon chain is one of the following radicals: methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl.
6. Composition of any of the previous claims, wherein the osidic rings are preferably selected from mannose, galactose, glucose, furanose, rhamnose and arabinose.
7. Composition of any of the previous claims, wherein alkyl-ether polysaccharides are alkyl-ether of a gum such as: guar gum, carob gum, karaya gum, tragacanth gum, or a mixture thereof.
8. Composition of any of the previous claims, wherein alkyl-ether polysaccharide is alkyl galactomannan with the alkyl chain of C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>, particularly C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub>.
9. Composition of any of the previous claims, wherein the alkyl-ether polysaccharide is guar gum with a degree of substitution of 2 to 3.
10. Composition of any of the previous claims, wherein the alkyl-ether polysaccharide has a M<sub>w</sub> greater than 200,000.
11. Composition of any of the previous claims, wherein the weight ratio of the amount of oil phase to alkyl-ether polysaccharide can go from 5 to 500.
12. Composition of any of the previous claims, wherein alkyl-ether polysaccharide concentration (by weight) can go from 0.2 to 20%, particularly, from 1.5 to 8%.
13. Composition of any of the previous claims, wherein the film-forming polymer is one of the following: nitrocellulose, acetobutyrate cellulose, butyralpolyvinyl, resins resulting from condensation of formaldehyde with arylsulfonamide, alkyde resins, polyesters, acrylics, polyurethanes.
14. Composition of any of the previous claims, wherein film-forming polymer concentration (by weight) can go from 0.5 to 40%.
15. Composition of any of the previous claims, wherein the above-mentioned solvent is an organic solvent.
16. Composition of any of the claims 1 thru 14, wherein the above-mentioned solvent is an oil.
17. Composition of any of the previous claims, that include at least a complementary oil that is not a solvent for the alkyl-ether polysaccharide.
18. Composition of any of the previous claims, that include at least a plasticizer for the film-forming polymer.
19. Composition of any of the previous claims, that include at least a pyrogenic silica compound.
20. Claim 19 where pyrogenic silica concentration (by weight)- can go from 0.1 to 5%, preferably from 0.5 to 1%.
21. Composition of any of the previous claims, that include at least a clay product as a complementary product.

22. Claim 21 where clay concentration (by weight) can go from 0.1 to 3%, preferably from 0.5 to 1.5%.
23. Composition of a nail treatment product or nail polish containing a film-forming polymer and an organic phase that contains an alkyl-ether polysaccharide defined by claim 1 to 10, and a solvent for the above-mentioned alkyl-ether polysaccharide.
24. Usage of the alkyl-ether polysaccharide (formed from units comprising at least two different osidic rings, each unit having at least one hydroxyl group substituted by a saturated alkyl hydrocarbon chain), as a thicken agent in a composition that includes a film-former polymer and an organic phase that contains at least a solvent for the above mentioned alkyl-ether polysaccharide.
25. Claim 24 wherein the alkyl-ether polysaccharide is one of the following gums: guar gum, carob gum, karaya gum, tragacanth gum, or a mixture thereof.
26. Formulations of cosmetic products for the treatment and care of keratinic material, obtained from any of the claims 1to 22.
27. Formulation of a make-up product obtained from any of the claims 1 to 22.